

УДК 544.476, 544.478

## ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ МЕТАЛЛА НА ПОВЕДЕНИЕ КАТАЛИЗАТОРА Pd/SAPO-31 В ГИДРОПРЕВРАЩЕНИИ ПОДСОЛНЕЧНОГО МАСЛА

© 2013 г. **М.Ю. Смирнова**<sup>1</sup>,  
**О.В. Кихтянин**<sup>1</sup>,  
**А.Е. Рубанов**<sup>1</sup>, **Л.И. Трусов**<sup>2</sup>,  
**Г.В. Ечевский**<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт катализа СО РАН, г. Новосибирск

<sup>2</sup> Ассоциация «Аспект», г. Москва

### Введение

Анализ ситуации на мировом топливном рынке показывает постепенное истощение ископаемых ресурсов на фоне роста мирового энергопотребления. Это вынуждает проводить поиск альтернативных источников энергии. В последнее время большое внимание уделяется исследованиям по получению топлив из возобновляемых источников. В настоящее время одним из наиболее популярных и востребованных видов биотоплива является так называемый биодизель, представляющий собой смесь метиловых эфиров жирных кислот. Этот вид топлива получается переэтерификацией триглицеридов карбоновых кислот, которые являются основной частью растительных масел, с метиловым спиртом. По сравнению с обычным дизельным топливом биодизель имеет более высокое цетановое число; кроме того, он практически не содержит серы. Тем не менее при применении биодизеля имеются серьезные проблемы, связанные с высокой температурой застывания этого вида топлива и малым сроком его хранения вследствие окисления и полимеризации. Кроме того, существует мнение, что использование биодизеля или его смесей с обычным дизельным топливом может приводить

к повышенному износу двигателя и топливной системы [1]. В связи с этим рядом западных фирм («Neste Oil», «ConocoPhilips», «UOP» и др.) предложен двухстадийный способ превращения растительных масел в компоненты дизельного топлива [1]. Данное биотопливо, получившее название грин-дизель (от английского «green diesel»), сохраняет достоинства биодизеля в отношении возможности получения из возобновляемых источников, но представляет собой смесь углеводородов. Для получения грин-дизеля проводят полную деоксигенацию исходного растительного масла. Для этого на нанесенных металлических катализаторах триглицериды карбоновых кислот превращают в смесь углеводородов (преимущественно *n*-алканов). Для улучшения низкотемпературных свойств данной смеси ее подвергают изомеризации с использованием бифункциональных катализаторов на основе цеолитов или силикоалюмофосфатов [2, 3].

В работе [4] мы продемонстрировали возможность использования катализатора Pd/SAPO-31 для одностадийного превращения растительного масла в компоненты низкозастывающего дизельного топлива. К сожалению, с течением времени наблюдалось уменьшение активности катализатора, что проявлялось в снижении содержания изоалканов в продуктах реакции и появлении кислородсодержащих соединений. На основании результатов исследования свойств катализаторов методом хемосорбции водорода было сделано предположение, что ухудшение свойств катализатора Pd/SAPO-31 в ходе реакции обусловлено снижением дисперсности металла. Вследствие этого представляло интерес провести более детальное изучение влияния свойств

**Смирнова М.Ю.** – канд. хим. наук, науч. сотрудник Института катализа СО РАН. Тел.: (383) 330-98-27. Email: smirnova@catalysis.ru

**Кихтянин О.В.** – канд. хим. наук, науч. сотрудник того же института. Тел. тот же. Email: kichtanin@catalysis.ru

**Рубанов А.Е.** – мл. науч. сотрудник того же института. Тел. тот же. Email: rubanov@catalysis.ru

**Трусов Л.И.** – д-р техн. наук, генеральный директор Ассоциации «Аспект». Тел.: (495) 434-80-91. E-mail: trusov@bk.ru

**Ечевский Г.В.** – д-р хим. наук, зав. лабораторией Института катализа СО РАН. Тел.: (383) 330-98-27. E-mail: egv@catalysis.ru

металлического компонента на поведение бифункционального катализатора превращения растительного масла в углеводородную фракцию.

В данной работе представлены результаты исследования каталитических свойств Pt/SAPO-31 с различным содержанием металла в гидропревращении подсолнечного масла, сделано предположение о причинах дезактивации катализаторов Pt/SAPO-31 и продемонстрированы способы увеличения времени их стабильной работы.

## Экспериментальная часть

Силикоалюмофосфат SAPO-31 синтезировали по методике, описанной в [5]. Бифункциональные катализаторы с платиной на его основе (далее упоминающиеся как  $x\%Pt/S-31$ ) готовили путем пропитки по влагоемкости исходного материала раствором  $H_2PtCl_6$  с последующей сушкой и прокаливанием на воздухе при температуре 450 °С.

Измерения по низкотемпературной адсорбции азота и по хемосорбции водорода проводили на приборе Autosorb-1-C instrument («Quantachrome Instruments», FL, USA). Величину удельной поверхности рассчитывали на основе изотерм адсорбции  $N_2$ , зарегистрированных при  $-196$  °С в диапазоне  $P/P_0$  от  $10^{-6}$  до 0,995. Образцы после реакции до начала измерений по физической адсорбции продували в токе водорода при 400 °С в течение 2 ч.

До начала измерений по хемосорбции водорода все образцы восстанавливали в токе водорода в течение 2 ч при температуре 400 °С, после чего вакуумировали и охлаждали до 40 °С. Для расчета активной поверхности металла использовали количество необратимо сорбированного водорода, считая стехиометрию хемосорбции водорода равной 1.

Содержание платины в образцах до и после реакции определяли с помощью рентгенофлуоресцентного анализа на приборе VRAA30 с Cr-анодом рентгеновской трубки.

Термогравиметрический анализ (ТГА) был проведен на приборе Netzsch STA 449C instrument. Образцы нагревали в токе аргона или воздуха со скоростью 10°/мин.

Содержание углерода в образцах после реакции определяли с помощью элементного анализатора Vario EL III CHNOS Elemental analyser.

Для оценки кислотных свойств силикоалюмофосфатов использовали ИК-спектроскопию адсорбированного пиридина. Спектры образцов в фор-

ме таблеток с плотностью 15 мг/см<sup>3</sup> записывали на Varian Scimitar 1000 ИК-фурье-спектрометре при температуре 200 °С. Количество Бренstedовских (БКЦ) и Льюисовских (ЛКЦ) кислотных центров оценивали по площади полос поглощения при 1545 и 1445 см<sup>-1</sup> соответственно.

Исследование образцов методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР) проводили на электронном микроскопе JEM-2010 («JEOL», Japan), оснащенный приставкой для рентгеновского микроанализа. Для получения микроснимков образцы катализаторов наносили на перфорированные углеродные подложки, нанесенные на медные сетки.

Каталитические испытания образцов Pt/S-31 в гидропревращении подсолнечного масла проводили на лабораторной проточной установке при давлении 22 атм и температуре 330–350 °С. Образец (2 г) в виде фракции (размер 0,3–0,8 мм) загружали в реактор и восстанавливали в токе водорода в течение 2 ч при 400 °С. Затем реактор охлаждали до температуры реакции и начинали подачу сырья со скоростью 0,74 ч<sup>-1</sup>. Отношение  $H_2$ /сырье при этом составляло 2000. В качестве сырья использовали пищевое нерафинированное подсолнечное масло, состав которого приведен в [4].

## Результаты и обсуждение

Как упоминалось выше, двухстадийное превращение триглицеридов в компоненты дизельного топлива на первой стадии включает их гидродеоксигенацию на нанесенных металлических катализаторах, а на второй стадии — гидроизомеризацию полученных на первой стадии углеводородов на бифункциональных катализаторах, обладающих как кислотными, так и металлическими центрами. В соответствии с общепринятыми маршрутами превращения исходных и промежуточных веществ в этих процессах [6–9] схема одностадийного процесса имеет следующий вид: триглицериды карбоновых кислот  $C_{16}$  и  $C_{18}$  → карбоновые кислоты  $C_{16}$  и  $C_{18}$  → *n*-алканы  $C_{15}$ – $C_{18}$  → *изо*-алканы  $C_{15}$ – $C_{18}$  → крекинг (углеводороды  $C_3$ – $C_{14}$ ). Таким образом, наиболее глубокое превращение исходных триглицеридов ведет к большому количеству углеводородов  $C_3$ – $C_{14}$  в продуктах реакции. Уменьшение активности кислотных центров приводит к образованию углеводородной смеси, обогащенной *n*-алканами. Низкая активность металлических центров

является причиной неполной гидродеоксигенации триглицеридов и промежуточных соединений и как следствие присутствия в продуктах реакции кислородсодержащих веществ.

По данным хроматомасспектрометрии в начале каталитического цикла для всех исследованных образцов Pt/S-31 с содержанием платины 0,5—2,0 мас.% продукты реакции представляли собой смесь различных алканов при полном отсутствии кислородсодержащих соединений. Тем не менее выход продуктов реакции и состав углеводородов в существенной степени зависели от содержания металла в катализаторе. Как видно из рис. 1, а, увеличение содержания платины в катализаторе сопровождается увеличением доли изомеров в целевой фракции  $C_{15}$ — $C_{18}$ . Одновременно с этим доля этой фракции в жидких продуктах реакции уменьшается вследствие крекинга (рис. 1, б). Это приводит не только к росту доли углеводородов бензиновой фракции, но и к общему уменьшению выхода жидких продуктов реакции из-за образования газообразных углеводо-

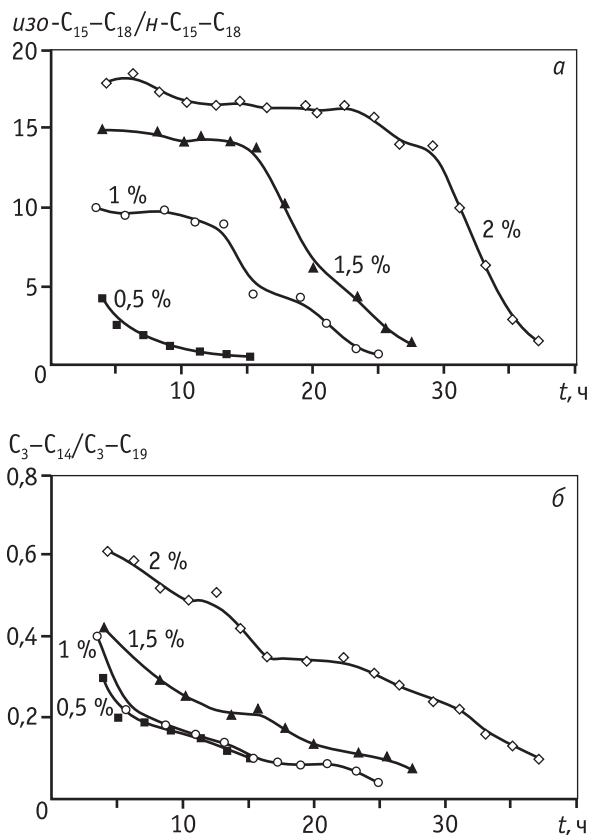
родов. Так, в случае образца 2%Pt/S-31 этот процесс сопровождался уменьшением выхода жидкости до 53—58 %, что существенно ниже теоретического значения 81—86 % [4].

Содержание платины в образцах Pt/S-31 оказывает влияние не только на состав продуктов реакции, но и на стабильность действия катализаторов. Как видно из рис. 1, в ходе реакции свойства катализаторов Pt/S-31 в гидропревращении масла постепенно меняются, и спустя определенное время все образцы претерпевают дезактивацию. Этот процесс проявляется как в резком уменьшении доли изомеров во фракции  $C_{15}$ — $C_{18}$ , так и в уменьшении доли продуктов крекинга. Тем не менее увеличение содержания платины в катализаторе увеличивает длительность его стабильной работы. Так, с увеличением концентрации платины в два раза (образцы 1%Pt/S-31 и 2%Pt/S-31) промежуток времени, соответствующий стабильному отношению  $изо-C_{15}-C_{18}/n-C_{15}-C_{18}$ , также увеличивается вдвое, от 15 до 30 ч.

Снижение изомеризирующей способности образцов Pt/S-31 в ходе реакции можно рассматривать как первый этап их дезактивации. При дальнейшем увеличении длительности процесса ухудшение активности проявляется уже не только в преимущественном образовании *n*-алканов, но и в снижении способности катализаторов осуществлять реакции деоксигенации. Об этой тенденции свидетельствует появление в продуктах реакции кислородсодержащих соединений, количество которых в конце каталитического цикла, определенное с помощью двумерной хроматографии, для всех исследованных образцов не превышало 1,0 вес.%. Согласно хроматомасспектрометрическому анализу продуктов, полученных на образце 1%Pt/S-31 в жестких условиях проведения гидропревращения триглицеридов (низкие температуры реакции и высокие скорости подачи сырья), кислородсодержащие продукты представляют собой стеариновую кислоту, ее  $C_1$ — $C_3$ -эфиры, а также эфиры пальмитиновой кислоты. Такое изменение свойств в ходе реакции указывает на то, что дезактивации подвергаются как кислотные, так и металлические центры бифункционального катализатора.

Физико-химические характеристики образцов Pt/S-31 с различным содержанием платины до и после проведения реакции были исследованы комплексом методов.

Исходный микропористый материал SAPO-31 представлял собой фазовоочищенный образец, структура которого согласно рентгенофазовому методу ана-



**Рис. 1.** Зависимость отношения *изо*- $C_{15}$ — $C_{18}$ -алканы/*n*- $C_{15}$ — $C_{18}$ -алканы (а) и доли продуктов крекинга (а) от содержания платины в катализаторе (указано в процентах)

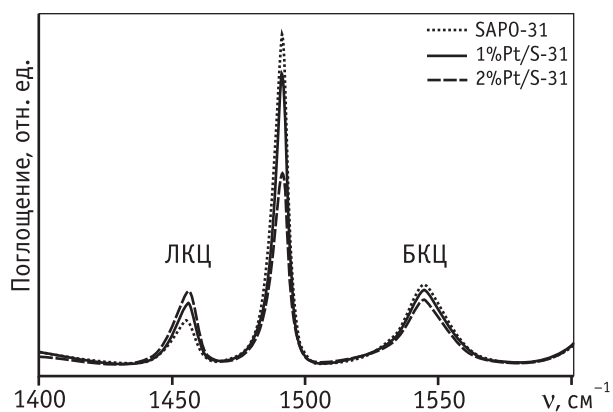


Рис. 2. ИК-спектры адсорбированного пиридина образцов Pt/S-31

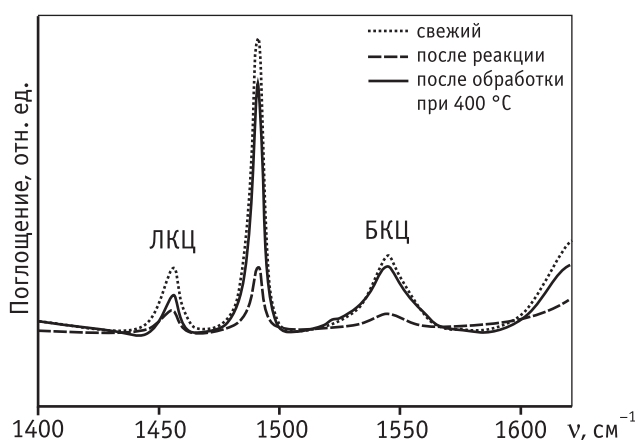


Рис. 3. ИК-спектры адсорбированного пиридина образца 1%Pt/S-31 до и после реакции

лиза не подвергалась изменениям после нанесения платины.

Исследование кислотных свойств Pt/S-31 образцов с помощью ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина показало, что введение металла и увеличение его содержания в катализаторе приводит лишь к незначительному уменьшению концентрации БКЦ (полоса  $1545 \text{ см}^{-1}$ ) (рис. 2). В то же время на образцах после реакции (в качестве примера приведены спектры образца 1%Pt/S-31), продутых в водороде при  $340 \text{ }^\circ\text{C}$  (температуре реакции) концентрация БКЦ оказывается очень низкой (рис. 3), что, очевидно, является причиной подавления изомеризирующей активности. Тем не менее повышение температуры продувки отработанных образцов Pt/S-31 в водороде до  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  восстанавливает концентрацию БКЦ практически до исходного уровня.

В предыдущей работе [4] мы предположили, что отравление кислотных центров катализаторов Me/SAPO-31 происходит в результате сильной ад-

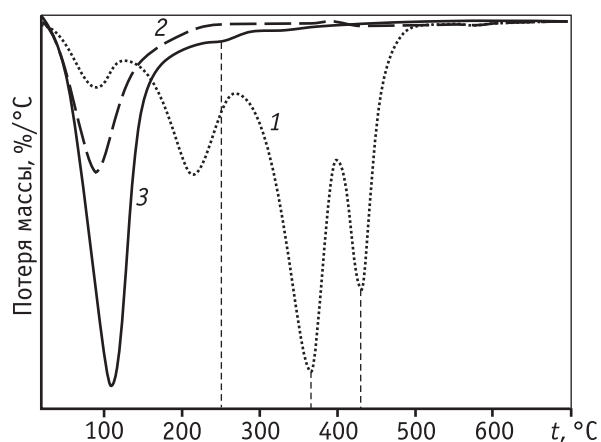
сорбции на них кислородсодержащих соединений. В данной работе природа отложений, адсорбированных на кислых центрах катализатора после реакции, была исследована с помощью термического анализа. Действительно, данные ТГА для образца 1%Pt/S-31, продутого после реакции при  $340 \text{ }^\circ\text{C}$ , подтверждают предположения, высказанные в работе [4]. Как видно из рис. 4 (кр. 1), максимум первого высокотемпературного пика имеет значение  $365 \text{ }^\circ\text{C}$ , близкое к температуре кипения стеариновой кислоты ( $376 \text{ }^\circ\text{C}$ ), образование которой мы отмечаем в конце каталитического цикла на дезактивированных катализаторах. Можно также предположить, что второй высокотемпературный пик связан с удалением с поверхности катализатора других кислородсодержащих соединений или продуктов пиролиза стеариновой кислоты. В то же время согласно данным ТГА обработка в водороде при  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  позволяет практически полностью удалить тяжелые соединения с поверхности катализатора (см. рис. 4, кр. 2). Небольшое уменьшение удельной поверхности, которое по данным низкотемпературной адсорбции азота наблюдается для образцов Pt/S-31 после реакции, продутых при  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  в водороде (табл. 1), связано с остаточными углеродными отложениями, которые удаляются в окислительной атмосфере при достаточно низкой температуре (см. рис. 4, кр. 3).

Таким образом, из данных ИК-спектроскопии и метода ТГА следует, что кислотные центры катализаторов Pt/S-31 в процессе гидропревращения триглицеридов отравляются обратимо. Как показывают результаты каталитических испытаний, одновременно с изменением кислотных свойств происходит снижение активности металлических центров бифункциональных катализаторов. Согласно данным по хемосорбции водорода и ПЭМВР размер частиц

Таблица 1

**Удельная поверхность образцов Pt/S-31 (до и после реакции) и концентрация углерода на них после гидропревращения подсолнечного масла**

Образец	Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$		Содержание углерода, вес. %
	до реакции	после реакции	
SAPO-31	185	–	–
0,5%Pt/S-31	–	–	0,20
1%Pt/S-31	180	129	0,33
1,5%Pt/S-31	175	120	0,31
2%Pt/S-31	181	132	0,26

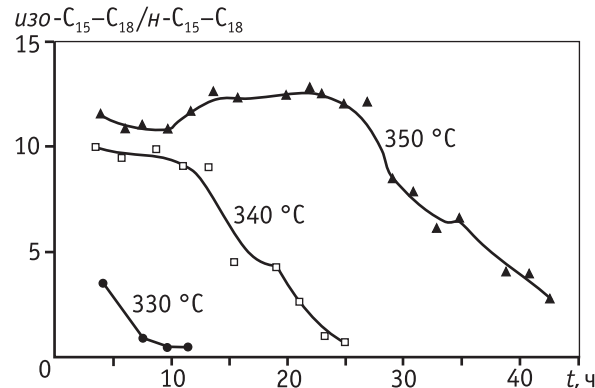


**Рис. 4.** ДТГ профили образца 1%Pt/S-31 после продувки в водороде при 340 °С (кр. 1) и 400 °С (кр. 2), полученные в токе аргона, и ДТГ профиль образца 1%Pt/S-31 после продувки в водороде при 400 °С, полученный в токе воздуха (кр. 3)

Pt слабо зависит от концентрации металла в интервале 0,5—2 мас. % (табл. 2). Оба метода исследования дают близкий размер металлических частиц (от 2 до 3,4 нм) для всех исходных образцов, что свидетельствует о том, что с ростом содержания платины происходит увеличение количества металлических активных центров. Тем не менее сравнение размера частиц платины в катализаторах после реакции показывает, что существует рассогласование между результатами, полученными методами хемосорбции водорода и ПЭМВР (см. табл. 2). По данным электронной микроскопии, размер частиц Pt в катализаторах после реакции почти не изменяется. Поскольку ПЭМВР является прямым методом определения размера частиц, то можно сделать вывод, что снижение активности металлических центров не является следствием их укрупнения. В отличие от этого результаты, полученные с помощью хемосорбции водорода, показывают, что наблюдается существенное увеличение размера металлических частиц. Пос-

кольку определение размера металлических частиц с помощью метода хемосорбции водорода основано на использовании величины активной поверхности металла, то данные хемосорбции в данном случае свидетельствуют прежде всего об уменьшении активной поверхности металла. Следует отметить, что рассогласование между данными упомянутых выше методов не связано с вымыванием платины из катализатора, что было подтверждено с помощью рентгенофлуоресцентного анализа. Не исключено, что уменьшение активной поверхности металла происходит в результате отравления поверхности частиц платины трудноадсорбируемыми соединениями.

Согласно данным, полученным с помощью ИК-спектроскопии и ТГА, повышение температуры способствует удалению адсорбированных соединений с поверхности катализатора. Поэтому мы исследовали влияние температуры реакции на стабильность действия катализатора 1%Pt/S-31 в гидропревращении подсолнечного масла. Было установлено, что повышение температуры реакции в интервале температур 330—350 °С позволяет существенно повысить стабильность работы катализатора (рис. 5). Несмотря на это, в качестве отрицательных



**Рис. 5.** Отношение *изо*-C<sub>15</sub>-C<sub>18</sub>-алканы/*н*-C<sub>15</sub>-C<sub>18</sub>-алканы в продуктах, полученных на образце 1%Pt/S-31 при разных температурах реакции

Таблица 2

**Размер частиц платины на образцах Pt/S-31 до и после реакции (нм)**

Образец	По данным H <sub>2</sub> хемосорбции		По данным ПЭМВР	
	До реакции	После реакции	До реакции	После реакции
0,5%Pt/S-31	2,8	4,3	2,2	2,0
1%Pt/S-31	3,3	4,3	2,0	2,1
1,5%Pt/S-31	2,9	5,9	2,9	2,7
2%Pt/S-31	3,4	6,4	2,5	2,4

моментов, вызванных повышением температуры реакции, следует отметить некоторое увеличение крекинга образующихся углеводородов и как следствие уменьшение выхода целевой дизельной фракции. Очевидно, что вклад крекинга может быть уменьшен более тщательным подбором условий проведения реакции и оптимизацией свойств бифункционального катализатора.

## Заключение

Результаты проведенного исследования показывают, что каталитические свойства материалов Pt/SAPO-31 в гидропревращении подсолнечного масла в существенной степени зависят от содержания платины и условий проведения реакции. Доля изоалканов C<sub>15</sub>—C<sub>18</sub> и количество продуктов крекинга увеличиваются с ростом содержания платины в катализаторе от 0,5 до 2 мас.%. Вне зависимости от содержания платины в процессе гидропревращения масла кислотные и металлические центры катализаторов Pt/SAPO-31 претерпевают дезактивацию, что выражается в снижении их активности в изомеризации образующихся *n*-алканов и появлении кислородсодержащих соединений в продуктах реакции. Более высокая стабильность работы материалов на основе Pt/SAPO-31 в гидропревращении масла может быть достигнута путем увеличения содержания платины и проведения реакции при более высокой температуре.

*Работа выполнена в рамках федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007—2012 годы», государственный контракт № 16.516.11.6049 «Разработка технологии получения третьего поколения биотоплив с помощью каталитической переработки липидов микроводорослей».*

## Литература

1. Šimáček P., Kubička D., Šebor G., Pospíšil M. Hydroprocessed rapeseed oil as a source of hydrocarbon-based biodiesel // *Fuel*. 2009. Vol. 88. P. 456.
2. Hancsók J., Krár M., Magyar S., Boda L., Holló A., Kalló D. Investigation of the production of high cetane number bio gas oil from pre-hydrogenated vegetable oils over Pt/HZSM-22/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2007. Vol. 101. P.148.
3. Hancsók J., Krár M., Magyar S., Boda L., Holló A., Kalló D. Investigation of the production of high quality biogasoil from pre-hydrogenated vegetable oils over Pt/SAPO-11/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // *Stud. Surf. Sci. Catal.* 2007. Vol. 170. P. 1605.
4. Kikhtyanin O.V., Rubanov A.E., Ayupov A.B., Echevsky G.V. Hydroconversion of sunflower oil on Pd/SAPO-31 catalyst // *Fuel*. 2010. Vol. 89. P. 3085.
5. Yang J., Kikhtyanin O.V., Wu W., Zhou Y., Toktarev A.V., Echevsky G.V., Zhang R. Influence of the template on the properties of SAPO-31 and performance of Pd-loaded catalysts for *n*-paraffin isomerization // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2012. Vol. 150. P. 14.
6. Kubičková I., Kubička D. Utilization of Triglycerides and Related Feedstocks for Production of Clean Hydrocarbon Fuels and Petrochemicals: A Review // *Waste and Biomass Valor.* 2010. Vol. 1. P. 293.
7. Kubička D., Horáček J. Deactivation of HDS catalysts in deoxygenation of vegetable oils // *Appl. Catal. A*. 2011. Vol. 394. P. 9.
8. Simakova I., Simakova O., Mäki-Arvela P., Simakov A., Estrada M., Murzin D.Yu. Deoxygenation of palmitic and stearic acid over supported Pd catalysts: Effect of metal dispersion // *Appl. Catal. A*. 2009. Vol. 355. P. 100.
9. Mériaudeau P., Tuan Vu A., Nghiem Vu T., Sapaly G., Nacache C. Comparative evaluation of the catalytic properties of SAPO-31 and ZSM-48 for the hydroisomerization of *n*-octane: Effect of the acidity // *J. Catal.* 1999. Vol. 185. P. 435.